I.

OXYDATION DES RESAZURINS.

II.

EINWIRKUNG VON DINITROCHLORBENZOL

AUF ZWEIWERTHIGE PHENOLE UND AMIDOPHENOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

BENEDICT. SCHÜNDELEN

AUS BOISHEIM BEI VENLO (HOLL. GRENZE).

RHEYDT.

DRUCK VON OTTO BERGER.

1891.

I.

OXYDATION DES RESAZURINS.

II.

EINWIRKUNG VON DINITROCHLORBENZOL AUF ZWEIWERTHIGE PHENOLE UND AMIDOPHENOLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

BENEDICT. SCHÜNDELEN

AUS BOISHEIM BEI VENLO (HOLL. GRENZE).

RHEYDT.
DRUCK VON OTTO BERGER.
1891.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0076

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Für das rege Interesse, welches meine hochverehrten Lehrer, Herr Professor Piccard und Herr Professor Nietzky, dem Fortgang meiner Studien zu Teil werden liessen, sowie für ihre Hülfe bei der Ausführung vorliegender Arbeit, kann ich es nicht unterlassen, denselben bei dieser Gelegenheit meinen herzlichsten Dank abzustatten.

I.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin in ätherischer Lösung wurden im Jahre 1872 von Weselsky zwei verschieden gefärbte Körper entdeckt, welche sich durch ihre intensive Färbungen und starke Fluorescenz besonders auszeichneten. Die von Weselsky für diese Farbstoffe eingeführten Namen „Diazoresorcin“ und „Diazoresorufin“* wurden nun zunächst in Azoresorcin und Azoresorufin umgewandelt, und da sich beide Körper weder als Diazo- noch als Azo-Verbindungen erwiesen, wurden dieselben von R. Nietzky, A. Dietze und H. Mäckler** nach vorangegangener eingehender Untersuchung mit den Namen „Resazurin“ für den blauen und „Resorufin“ für den rothgefärbten Körper belegt.

Während bei letztgenannter Untersuchung eine genaue Constitutionsformel für das rothe Resorufin genügend nachgewiesen wurde, blieb es jedoch der Forschung noch vorbehalten, für das blaue Resazurin eine solche mit Sicherheit zu ergründen.

Vor circa drei Jahren beschrieb E. Ehrlich in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Jahrgang 1887, Seite 515, einen Körper, welchen er durch Oxydation des Resazurins erhalten hatte, und der

* Ber. XVII, 1847.
** Ber. XXII, 3020.

sich vom Resazurin durch seine gelbe Farbe unterschied. Sich anschliessend an die früher von Weselsky aufgestellte Bruttoformel des Resazurins C_{18} H_{12} N_2 O_6, schrieb er dem Körper die Zusammensetzung C_{18} H_{12} N_2 O_7 zu und erklärte den Vorgang der Oxydation durch einfache Addition von einem Atom Sauerstoff zu dem Weselsky'schen Resazurin-Molekül.

Da nun aber die Weselsky'sche Formel C_{18} H_{12} N_2 O_6 einen 7,9 % höheren Stickstoffgehalt voraussetzt und nach den Arbeiten von R. Nietzky, A. Dietze und H. Mäckler dem Resazurin eine der Formel C_{12} H_7 NO_4 entsprechende Zusammensetzung zukömmt, war Grund vorhanden, an der Richtigkeit der Bruttoformel des oxydirten Resazurins von Ehrlich manchen Zweifel aufkommen zu lassen, weshalb ich vor $1^1/_2$ Jahren durch Anregung des Herrn Prof. Nietzky die Untersuchung dieses Körpers aufnahm.

Wenn sich hierbei die Hoffnung, zu einer Constitutionsformel zu gelangen, welche dann vielleicht einen Schluss auf die Constitutionsformel des Resazurins gestatten würde, auch nicht erfüllte, so wurde durch meine Arbeit doch wenigstens eine genaue Bruttoformel für das Oxyresazurin aufgefunden, welche zugleich für die von R. Nietzky, A. Dietze und H. Mäckler aufgestellte Zusammensetzung des Resazurins spricht.

Oxydation des Resazurins.

Bei der Darstellung des Ausgangsmateriales, des Oxyresazurins, fand ich es am besten, genau nach Ehrlichs Vorschrift zu arbeiten, weil verschiedene Versuche, von derselben durch Anwendung anderer Verhältnisse abzuweichen, stets zu niedrigeren Ausbeuten führten.

Je 25 gr Resazurin-Natrium wurden bei gewöhnlicher Temperatur in einem Liter Wasser gelöst, mit 250 cc = 125 gr. KOH enthaltender Kalilauge versetzt und nach dem Vermischen mit 1250 cc 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd des Handels auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich keine Gasblasen mehr entwickelten. Die Farbe der Flüssigkeit ging hierbei von blau durch blauschwarz, violet und braun in gelb über. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, und es schied sich das Oxydationsproduct unter starker Aufbrausung von Kohlensäure als hellgelbe Flocken ab. Die beim Neutralisiren in beträchtlichen Mengen sich entwickelnde Kohlensäure liess von vornherein auf eine Abspaltung von Kohlenstoff schliessen, und gelang es auch in der That, dieses mit genügender Sicherheit, so weit es die Bruttoformel bestätigte, nachzuweisen.

Die Erscheinung, welche Ehrlich anführt, dass sich das Reactionsproduct nach dem Ansäuren erst nach einiger Zeit abscheiden soll, konnte ich bei keinem meiner sämmtlichen Oxydationsversuche beobachten; es fiel vielmehr, sobald auch nur die geringste Spur freier Säure zugegen war, sofort alles gebildete Oxyresazurin in hellgelben Flocken aus.

Lässt man das gefällte Oxyresazurin längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so färbt sich das anfangs hellgelbe Product allmälig unter Zersetzung tiefbraun und ist alsdann für die Untersuchung nicht mehr geeignet. Es war deshalb nöthig, nach dem Ansäuern resp. Ausfällen die Filtration, wenn nicht gerade sofort, doch innerhalb $^1/_2$ bis 1 Stunde vorzunehmen. Die Ausbeute an rohem Oxyresazurin betrug 30 bis 35 % des angewandten Resazurin-Natriums.

Oxyresazurin-Calcium.

Zur Reinigung des Oxyresazurins verfuhr ich, da durch Umcrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure nach Ehrlichs Angaben keine constanten Analysenzahlen erhalten worden waren, auf folgende Weise:

Das bis zur Neutralität mit Wasser gewaschene rohe Oxydationsproduct wurde in noch feuchtem Zustande mit reinem in Wasser suspendirtem überschüssigem Calciumcarbonat einige Zeit gekocht. Hierbei löste sich das Oxyresazurin unter Zersetzung des $CaCO_3$ und Gelbfärbung der Flüssigkeit vollständig auf. Nach dem Filtriren vom überschüssigen $CaCO_3$ dampfte ich die Lösung zur Trockne ein, wobei sich neben einer tiefbraunen klebrigen Masse eine in feinen Nadeln crystallisirte Substanz abschied, welche sich als eine Ca-Verbindung des Oxyresazurins erwies. Die Reindarstellung des Ca-Salzes wurde dadurch bewirkt, dass der Rückstand der zur Trockne verdampften Lösung mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und solange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis das Filtrat vollständig farblos war. Es befand sich jetzt auf dem Filter ein grauer crystalliner Rückstand, der zur weiteren Reinigung in heissem Wasser gelöst und mit Thierkohle tüchtig ausgekocht wurde. Das Filtrat, welches fast farblos war, dampfte ich

dann solange auf dem Wasserbade ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine Crystalle abschieden und liess dann längere Zeit stehen, wobei sich das Ca-Salz des Oxyresazurins in feinen farblosen Nadeln abschied. Der Körper crystallisirt mit $1^1/_2$ Mol.Wasser, welches bei 150° C. unter Gelbfärbung der Substanz vollständig ausgetrieben wird. Die Zahlen, die die Analysen der bei 150° C. getrockneten Substanz ergaben, stimmen auf die Formel: $C_{10}\,H_6\,Ca\,^1/_2\,NO_4$ (Mol.-Gew. 224.)

I. 0,2547 gr. Substanz = 0,4997 gr. Kohlensäure und 0,067 gr. Wasser.

II. 0,2071 gr. Substanz = 0,4094 gr. Kohlensäure und 0,0515 gr. Wasser.

III. 0,1814 gr. Substanz = 10,8 cc Stickstoff bei 20° C. und 737 mm Barom. Druck.

IV. 0,1798 gr. Substanz = 0,0537 gr. $Ca\,So_4$.

Berechnet: $C_{10}\,H_6\,Ca^1/_2\,NO_4$.		Berechnet: $C_{18}\,H_{10}\,Ca\,N_2\,O_7$.	
C =	53,52 %	C =	53,20 %
H =	2,67 %	H =	2,46 %
N =	6,25 %	N =	6,89 %
Ca =	8,92 %	Ca =	9,80 %

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C =	53,50 %	53,88 %	—	—
H =	2,92 %	2,76 %	—	—
N =	—	—	6,75 %	—
Ca =	—	—	—	8,73 %

Oxyresazurin-Silber.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die wässrige Lösung des reinen Oxyresazurin-Calciums bei gewöhnlicher Temperatur mit etwas überschüssiger Silbernitratlösung ver-

setzt. Das Silbersalz schied sich dann als ein in Wasser nahezu unlöslicher weisser Niederschlag ab, welcher aus microscopisch kleinen Nadeln besteht.

Die bei 100° C. zum constanten Gewicht getrocknete und analysirte Substanz stimmte auf die Formel: C_{10} H_6 Ag NO_4. (Mol. Gew. = 312).

I. 0,21 gr. Substanz = 0,2997 gr. Kohlensäure und 0,0375 gr. Wasser.

II. 0,4508 gr. Substanz = 18,5 cc Stickstoff bei 17° C. und 735 mm Druck.

III. 0,224 gr. Substanz = 9,0 cc Stickstoff bei 20° C. und 750 mm Druck.

IV. 0,2694 gr. Substanz = 0,0932 gr. Ag. metall.

	Berechnet:	Gefunden:			
C_{10} H_6 Ag NO_4.		I.	II.	III.	IV.
C =	38,46%	38,92	—	—	—
H =	1,92%	1,98%	—	—	—
N =	4,48%	—	4,7%	4,63%	—
Ag =	34,6%	—	—	—	34,6%

Oxyresazurin.

Aus der wässrigen Auflösung des Oxyresazurin-Calciums fällt das reine Oxyresazurin mit verdünnter Salzsäure in Form eines hellgelben Niederschlages aus. Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Produktes ergab die Formel: C_{10} H_7 NO_4.

I. 0,3381 gr. Substanz = 0,7216 gr. Kohlensäure und 0,1108 gr Wasser.

II. 0,1986 gr. Substanz = 12,5 cc Stickstoff bei 20° C. und 733 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10}\ H_7\ NO_4$.	I.	II.
C = 58,5 %	58,2 %	—
H = 3,41 %	3,6 %	—
N = 6,83 %	—	7,01 %

Acetyloxyresazurin.

Digerirt man das aus dem Ca-Salz gewonnene und gut getrocknete Oxyresazurin bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat mit Essigsäure-Anhydrid im Überschuss, so scheidet sich nach dem Eingiessen dieser Lösung in Wasser ein weisses klein crystallinisches Reactionsproduct ab, welches in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol aber sehr leicht löslich ist. Der Körper wurde nach mehrmaligem Umcrystallisiren bei 100° C. zum constanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen. Aus letzterer wurde das Eintreten einer Acetylgruppe constatirt, und hat der Körper die Zusammensetzung: $C_{10}\ H_6\ (C\ H_3\ Co)\ NO_4$. (Mol.-Gew. = 247.)

I. 0,2555 gr. Substanz = 0,5473 gr. Kohlensäure
0,0906 gr. Wasser.

II. 0,4462 gr. Substanz = 23,8 cc Stickstoff bei 25° C. und 742 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10}\ H_6\ (C\ H_3\ Co)\ NO_4$.	I.	II.
C = 58,3 %	58,4 %	—
H = 3,64 %	3,94 %	—
N = 5,66 %	—	5,8 %

Schmelzpunkt = 203° C.

Die Substanz löst sich in kalter Sodalösung leicht auf und wird mit verdünnten Säuren wieder unverändert gefällt.

Oxyresazurinaethylester.

Eine Aethylirung des Oxyresazurins ging nur dann von statten, wenn die unten angegebene Vorschrift genau befolgt wurde.

Das früher beschriebene Silbersalz wurde im trockenen Zustande mit etwas überschüssigem Aethyljodid und Alkohol im zugeschmolzenen Rohre solange bei 100° C. erhitzt, bis das weiss gefärbte Silbersalz völlig in hellgelbes Jodsilber verwandelt war. Die abfiltrirte alkoholische Lösung schied beim Zusetzen von Wasser schwachgelbe Crystalle ab, die sich durch wiederholtes Umcrystallisiren aus verdünntem Alkohol sehr gut reinigen liessen. Die Analysen der bei 100° C zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz bestätigten die Formel: $C_{10} H_6 (C_2 H_5) NO_4$. (Mol.-G. = 233.)

I. 0,1409 gr. Substanz = 0,3152 gr. Kohlensäure und 0,646 gr. Wasser.

II. 0,1919 gr. Substanz = 0,4031 gr. Kohlensäure und 0,0884 gr. Wasser.

III. 0,1417 gr. Substanz = 8,4 cc Stickstoff bei 22° C. und 727 mm Druck.

IV. 0,3313 gr. Substanz = 18,6 cc Stickstoff bei 20° C. und 743 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:			
$C_{10} H_6 (C_2 H_5) NO_4$.		I.	II.	III.	IV.
C =	61,3 %	60,9 %	61,1 %	—	—
H =	4,7 %	5,0 %	5,1 %	—	—
N =	6,01 %	—	—	6,4 %	6,2 %

Schmelzpunkt = 157° C.

Die merkwürdige Eigenschaft des aethylirten und des acetylirten Oxyresazurins, sich in mit Sodalösung oder sonst alkalischen Substanzen versetztem Wasser leicht aufzulösen und sich aus diesen Lösungen mit verdünnten Säuren wieder

unverändert auszuscheiden, konnte nur darauf beruhen, dass noch eine saure Gruppe im Moleküle vorhanden sein müsse.

Hierdurch angeregt, versuchte ich, das aethylirte Oxyresazurin weiter zu acetyliren und gelangte dabei zu einem

Acetyloxyresazurinaethylester,

welcher auf folgende Weise erhalten wurde:

Der gut getrocknete Oxyresazurinaethylester wurde in ähnlicher Weise wie beim Acetyloxyresazurin mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäure-Anhydrid bis zur vollständigen Auflösung auf dem Wasserbade digerirt und in Wasser eingegossen. Es schied sich alsdann beim Abkühlen ein in centimeterlangen weissen Nadeln crystallisirtes Reactionsproduct ab, welches zur weiteren Reinigung aus verdünntem Weingeist umcrystallisirt wurde. Die Substanz unterscheidet sich von seinem Ausgangskörper, dem aethylirten Oxyresazurin einerseits durch seinen um 47° C niedriger liegenden Schmelzpunkt und anderseits durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Sodalösung

Aus der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz berechnete sich die Formel:

$C_{10}\ H_5\ (C\ H_3\ Co)\ (C_2\ H_5)\ NO_4$. (Mol.-Gew = 275).

I. 0,222 gr. Substanz = 0,4959 gr. Kohlensäure und 0,100 gr. Wasser

II. 0,3253 gr Substanz = 15,8 cc Stickstoff bei 24° C. und 736 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10}\ H_5\ (C\ H_3\ Co)\ (C_2\ H_5)\ NO_4$.		I.	II.
C =	61,09%	60,89%	—
H =	4,72%	5,00%	—
N =	5,09%	—	5,4%

Schmelzpunkt = 110° C.

Hydroxyresazurin.

Wie schon Ehrlich in seiner Abhandlung über Oxyresazurin angiebt, geht letzteres beim Behandeln mit reducirenden Agentien in ein sich durch starkes Crystallisationsvermögen auszeichnendes Reductionsproduct über, welches im Gegensatz zum Oxyresazurin in Wasser leicht löslich ist. Man stellt dasselbe am leichtesten und zur Erlangung der besten Ausbeute nach folgender Weise dar: Ein Theil reines Oxyresazurin wird in fünf Theilen Ammoniak und zehn Theilen Wasser gelöst und mit einer nicht zu grossen Menge Zinkstaub versetzt und erwärmt auf dem Wasserbade. Diese Procedur darf wegen der leichten Zersetzung des Reductionsproductes nicht zu lange fortgesetzt werden. Die gelbe Lösung entfärbt sich rasch bei der Anwendung von reinem Oxyresazurin, während das rohe Oxyresazurin die gelbe Farbe beibehält. Man giesst nun, ohne vom im Überschuss angewandten Zinkstaub abzufiltriren, in verdünnte Schwefelsäure, filtrirt nach dem Erkalten ab, extrahirt den Rückstand unter möglichstem Luftabschluss mit verdünntem Ammoniak und filtrirt die ammoniakalische Lösung in verdünnte Schwefelsäure, wobei sich das Reductionsproduct als farblose lange Nadeln abscheidet. Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Wasser umcrystallisirt und bei 100° C. getrocknet. Ehrlich schrieb dem Körper die Formel $C_{18}\ H_{16}\ N_2\ O_7$ zu, während sich nach meinen Analysen-Resultaten die Zusammensetzung $C_{10}\ H_9\ NO_4$ (M.-G. = 207) berechnet.

I. 0,1567 gr. Substanz = 0,3331 gr. Kohlensäure und 0,0702 gr. Wasser.

II. 0,2405 gr. Substanz = 0,5111 gr. Kohlensäure und 0,1109 gr. Wasser

III. 0,368 gr Substanz = 22,2 cc Stickstoff bei 20° C. und 750 mm Druck.

IV. 0,2623 gr. Substanz = 15,5 cc Stickstoff bei 17° C. und 743 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:			
C_{10} H_9 NO_4.	I.	II.	III.	IV.
C = 57,97%	57,9%	57,9%	—	—
H = 4,34%	4,9%	5,0%	—	—
N = 6,76%	—	—	6,82%	6,82%

Schmelzpunkt = 220° C.

Die Bildung des Hydroxyresazurins vollzieht sich somit unter Addition von 2 H zu dem Oxyresazurin. In Alkalien ist es leicht löslich, woraus es durch Versetzen mit Säuren jedoch nur schwierig wieder zu erhalten ist. Kocht man das Hydroxyresazurin mit Calciumcarbonat, wie es schon beim Oxyresazurin-Calcium angegeben ist, so entsteht ein Calciumsalz, welches mit $3^1/_2$ Molekülen Wasser in langen Nadeln sich abscheidet. Bei 100° C. wird das Crystallwasser unter Zerfall der Crystalle vollständig ausgetrieben. Dem

Hydroxyresazurin-Calcium

kommt die Formel C_{10} H_8 Ca $^1/_2$ NO_4 (Mol.-G. 226) zu.

I. 0,3891 gr. Substanz = 22,2 cc Stickstoff bei 18° C. und 740 mm Druck.

II. 0,2066 gr. Substanz = 0,0596 gr. Ca SO_4.

Berechnet:	Gefunden:	
C_{10} H_8 Ca $^1/_2$ NO_4.	I.	II.
N = 6,4%	6,4%	—
Ca = 8,8%	—	8,5%

Die wässrige Lösung des Hydroxyresazurin-Calciums, mit Silberintrat versetzt, scheidet ein weisses Silbersalz ab, das sich an der Luft sofort unter Schwarzfärbung zersetzt.

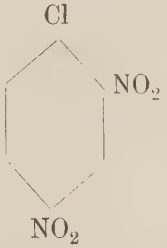
Einerseits durch die leichte Zersetzbarkeit des Silbersalzes an der Luft und anderseits leichte Zersetzung des Hydroxyresazurins beim Erhitzen, wollte mir mein Vorhaben, Acetyl- und Aethyl-Derivate vom Reductionsproduct darzustellen, nicht gelingen.

II.

Einleitung.

Die bekannte Eigenschaft, dass die Monosubstitutionsproducte der Benzolreihe sich von denen der Methanderivate durch ihre weit grössere Stabilität auszeichnen und bei weiterem Hinzutreten von Substituenten, namentlich in Orthostellung, eine dieser Gruppen reactionsfähiger wird und diese Reactionsfähigkeit mit der Zahl der Substituenten zunimmt, gilt im Besonderen von den Chlor- und Nitrosubstitutionsproducten.

Hauptsächlich war es das von Clemm* durch energisches Nitriren von Monochlorbenzol oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Metadinitrophenol dargestellte alpha Dinitrochlorbenzol,

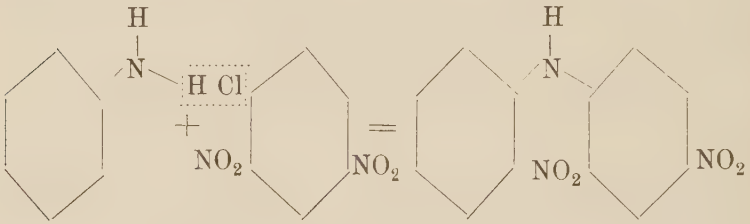


welches diese Eigenschaft und zwar hierbei die leichte Beweglichkeit des Chloratomes in hohem Grade zeigte und somit der Ausgangspunkt einer Reihe interessanter Körper geworden ist.

Nachdem von Clemm aus seinem Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Kalilauge, alkoholischem Natron, und Soda-

* Ber. III, 126.

lösung ein Dinitrophenol und beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak ein Dinitranilin erhalten wurde, und die leichte Austauschbarkeit des Cl-Atomes gegen andere Radicale und Reste hiermit in genügender Weise constatirt war, erhielten A. Engelhardt und P. Latschinoff* durch Erwärmen von Dinitrochlorbenzol mit Anilin ein Dinitrodiphenylamin



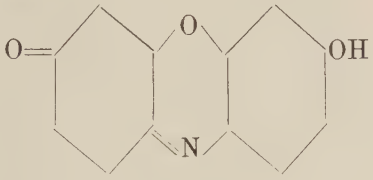
Die bald darauf von Willgerodt** erschienene Abhandlung, betreffend Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Amine, führte zu dem Schlusse, dass die basischen Amine schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Dinitrochlorbenzol in Reaction treten, diese Eigenschaft aber bei Eintritt negativer Gruppen vermindert wird und dann nur noch beim Erwärmen unter Anwendung einer Substanz erfolgt, welche die bei der Reaction sich bildende Salzsäure absorbirt.

Der Hauptzweck vorliegender Arbeit sollte darin bestehen, mit Hülfe des leicht reagirenden Clemm'schen Dinitrochlorbenzols zu ähnlich constituirten Körpern zu gelangen, wie das von Weselsky zuerst dargestellte Resorufin, welches in reichlicher Menge bei der Resazurin-Darstellung auftritt und sich aus letzterem sehr leicht unter verschiedenen Bedingungen bildet. So entsteht Resorufin beim blossen trocknen Erhitzen des Resazurins für sich, beim Erhitzen desselben mit conc. Schwefelsäure auf 210° C., beim Erwärmen mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron und bei der Reduction mit Zinkstaub oder Eisen und nachheriger Oxydation an der Luft. Neben diesen Bildungsweisen, für die noch keine genügenden

* Jahresber. 1870, S. 521.

** Ber. IX, 881 und 1717, Ber. X, 1689, Ber. XI, 601.

Erklärungen zu Gebote stehen, bildet sich das Resorufin nach R. Nietzky, A. Dietze und H. Mäckler* synthetisch: I. beim Erhitzen einer Lösung von Nitrosophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, II. bei der Oxydation einer Lösung von gleichen Molekülen Paramidophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure mit Braunstein und III. bei der Oxydation des unsymmetrischen Amidoresorcins mit Phenol. Gestützt auf diese verschiedenen synthetischen Bildungsweisen war es genannten Forschern möglich, die genaue Constitution des Resorufins nachzuweisen, und ist dieselbe folgende:



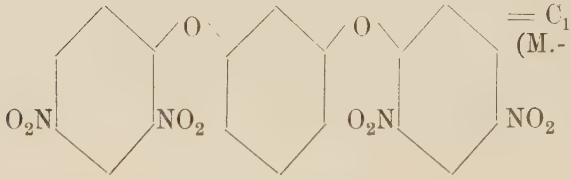
Alle meine Versuche jedoch, ein Derivat dieses Resorufins zu erhalten, waren sozusagen erfolglos, da ich es bald mit zu leicht an der Luft oxydirenden Stoffen und bald mit so geringen Ausbeuten der sich gebildeten Körper zu thun hatte, dass eine weitere Untersuchung unmöglich wurde. Aber trotz der Verfehlung meines Hauptzieles ist es mir bei meiner Arbeit doch gelungen, zu einer Reihe von Körpern zu kommen, welche wohl einen Platz unter den chemischen Stoffen verdient haben dürften, und die zugleich einen verstärkten Beweis für die grosse Reactionsfähigkeit des Cloratomes im Clemm'schen Dinitrochlorbenzol geben.

---

* Ber. XXII. 3033.

Dinitrochlorbenzol und Resorcin.

Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol.



$= C_{18} H_{10} N_4 O_{10}$
(M.-G. = 442.)

Dinitrochlorbenzol wirkt auf Resorcin unter Bildung eines Tetranitrodiphenylmetadioxybenzols ein.

Die berechneten Mengen beider Substanzen, 20,25 gr. Dinitrochlorbenzol und 11,0 gr. Resorcin, wurden in circa 300 cc. Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt. Sobald letzteres zugegeben wurde, färbte sich die Lösung schnell tiefbraun und es erfolgte nach einiger Zeit in der Kälte eine reichliche Ausscheidung eines Reactionsproductes, welches nach Filtration zunächst mit Alkohol, dann zur Entfernung des nebenbei entstandenen Chlornatriums mit Wasser gewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 15 gr. = 68 % der theoretischen Menge. Durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus heissem Eisessig erhielt ich einen in weissen Blättchen schön crystallisirten Körper, der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194° C. Zur Analyse trocknete ich die Substanz nach vorherigem Pulverisiren bei 150° C. zur Gewichtsconstanz.

I. 0,372 gr. Substanz = 0,5665 gr. Kohlensäure und 0,1278 gr. Wasser.

II. 0,174 gr. Substanz = 0,308 gr. Kohlensäure und 0,0496 gr. Wasser.

III. 0,3382 gr. Substanz = 38,2 cc Stickstoff bei 17° C. und 733 mm Druck.

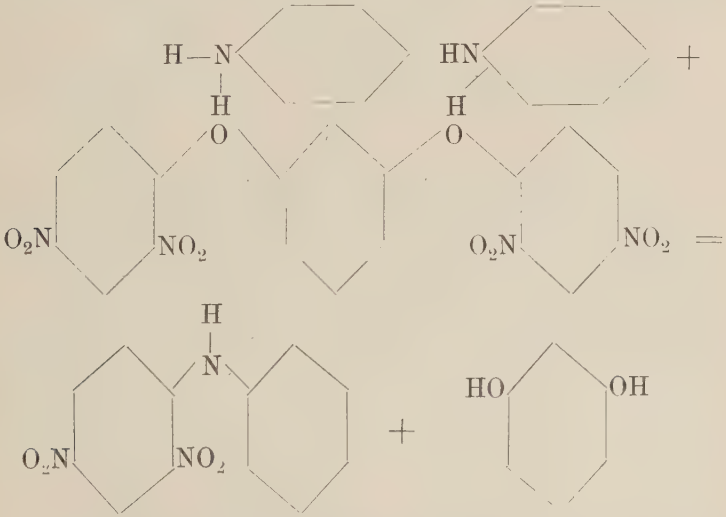
IV. 0,1818 gr. Substanz = 21,2 cc Stickstoff bei 19° C. und 732 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:			
C_{18} H_{10} N_4 O_{10}.	I.	II.	III.	IV.
C = 48,8%	48,7%	48,3%	—	—
H = 2,2%	4,4%	2,7%	—	—
N = 12,6%	—	—	12,6%	13,0%

Beim Kochen des Körpers mit Anilin erhielt ich dasselbe

Dinitrodiphenylamin

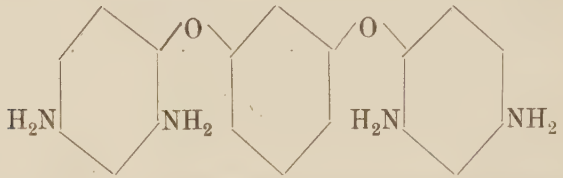
vom Schmelzpunkt 157° C., welches von A. Engelhardt und P. Latschinoff* durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Anilin zuerst dargestellt wurde. Die nach untenstehendem Schema verlaufende Umsetzung ist eine quantitative an Dinitrodiphenylamin, während es mir nicht gelang, das nebenbei entstehende Resorcin zu regeneriren.



Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol lässt sich mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure leicht zu einem in letzterer löslichen Reductionsproducte überführen, welches wahr-

* Jahresber. 1870, 521.

scheinlich das entsprechende Tetraamidodiphenylmetadioxybenzol ist und folgende Constitution besitzt:

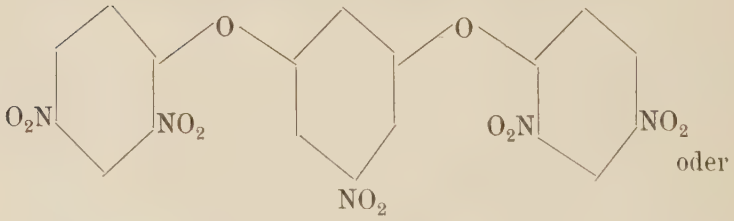


Verschiedene Versuche, das Zinnchloriddoppelsalz, das salzsaure- oder schwefelsaure-Salz dazustellen, wollten nicht gelingen. Ebenfalls war es mir unmöglich, den bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Braunstein etc. entstehenden schön roth gefärbten Körper isolirt zu erhalten, um denselben dann weiter verfolgen zu können.

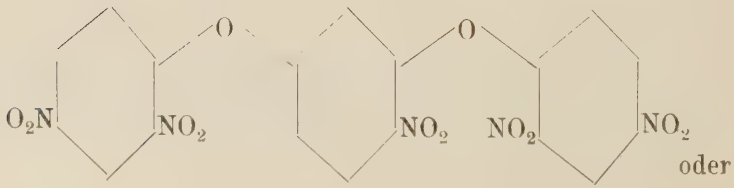
Salpetersäure und Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol

bei gewöhnlicher Temperatur und in der Kälte.

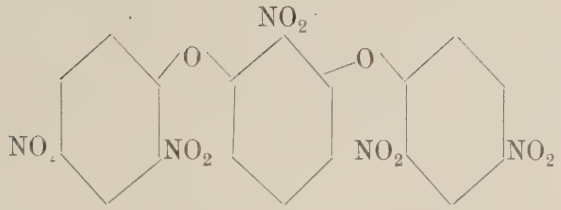
Pentanitrodiphenylmetadioxybenzol.



oder



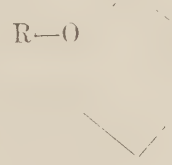
oder



Auf 10 gr. des Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol liess ich 50 cc rauchende Salpetersäure vom sp. Gew. 1,49 einwirken, bis vollständige Lösung eingetreten war. Diese Manipulation nahm bei unausgesetztem Umrühren circa eine Stunde in Anspruch. Alsdann wurde die Lösung in ungefähr $^3/_4$ Liter kalten Wassers eingegossen, wobei der sich gebildete Nitrokörper in Form eines weissen käsigen Niederschlages ausfiel. Selbiger wurde nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen, letzteres bei gewöhnlicher Temperatur, wiederholte Male aus Eisessig und Wasser umcrystallisirt und nach dem Trocknen über KOH der Analyse unterworfen, welche auf das Eintreten einer Nitrogruppe in das Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol deutete.

Die Ausbeute an rohem Nitroproduct betrug = 8 gr. Der Körper unterscheidet sich von seinem Ausgangsmaterial 1. durch seine bedeutend schwerere Löslichkeit in Eisessig, 2. durch seine Löslichkeit in heissem Alkohol und 3. durch seinen bedeutend niedriger liegenden Schmelzpunkt = 68° C.

Genau in derselben Weise, wie sich das Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol in der Hitze mit Anilin zu Dinitrodiphenylamin und Resorcin umsetzt, findet auch hier eine Bildung ersteren Körpers statt. Diese Eigenschaft bildet zugleich einen Beweis für das Eintreten der Nitrogruppe in den Resorcinkern:



Die Analyse bestätigte die Bruttoformel: $C_{18}\ H_9\ N_5\ O_{12}$. (M.-G. = 487.)

I. 0,2893 gr. Substanz = 0,4742 gr. Kohlensäure und 0,058 gr. Wasser.

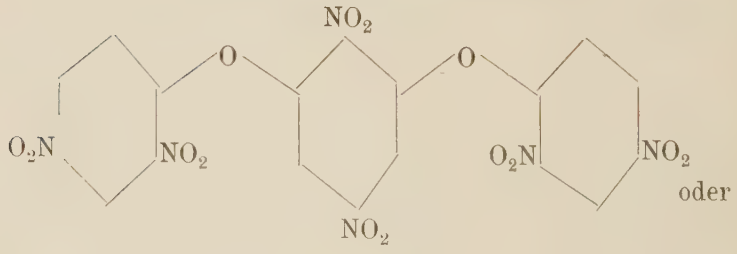
II. 0,2641 gr. Substanz = 33,6 cc Stickstoff bei 19° C. und 733 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{18}\ H_9\ N_5\ O_{12}$.	I.	II.
C = 44,35%	44,7%	—
H = 1,84%	2,2%	—
N = 14,37%	—	14,4%

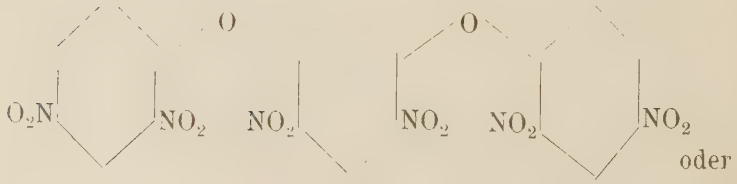
Salpetersäure und Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol

bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure in der Hitze.

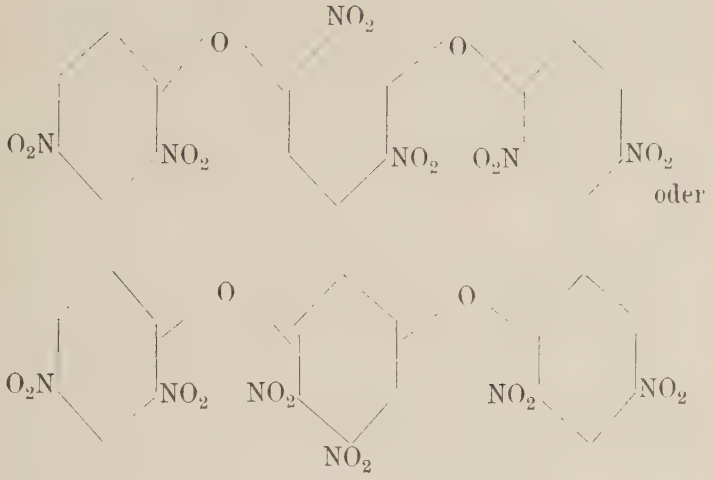
Hexanitrodiphenylmetadioxybenzol.



oder



oder



Zu 10 gr. Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol mischte ich 50 cc rauchende Salpetersäure 1,49 und 20 cc conc. Schwefelsäure, digerirte eine Stunde auf dem Wasserbade und liess erkalten. Im Übrigen verfuhr ich genau wie beim vorhin beschriebenen Mononitrokörper. Die Ausbeute betrug = 7 gr. Der auf solche Weise entstandene Körper ist in Eisessig ziemlich schwer, in Alkohol nahezu unlöslich. Mit Anilin gekocht entsteht Dinitrodiphenylamin. Reductionsmitteln gegenüber verhält sich der Körper, ebenfalls wie das Mononitroproduct, sehr widerstandsfähig. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 220° C.; bei 190° C. fängt der Körper an sich gelb zu färben.

Nach der Analyse berechnete sich die Bruttoformel: C_{18} H_8 N_6 O_{14}. (M.-G. = 532.)

I. 0,2028 gr. Substanz = 0,3073 gr. Kohlensäure und 0,034 gr. Wasser.

II. 0,1197 gr. Substanz = 0,1801 gr. Kohlensäure und 0,0213 gr. Wasser.

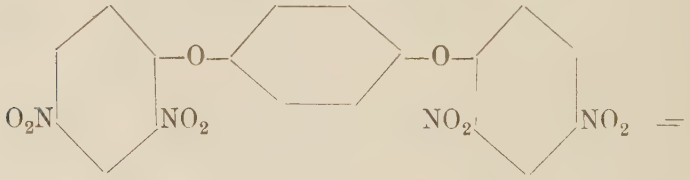
III. 0,2274 gr. Substanz = 31,6 cc Stickstoff bei 20° C. und 748 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:		
C_{18} H_8 N_6 O_{14}.	I.	II.	III.
C = 40,73 %	41,3 %	41,01 %	—
H = 1,5 %	1,3 %	1,9 %	—
N = 15,78 %	—	—	16,0 %

Dinitrochlorbenzol und Hydrochinon.

Bedeutend energischer als Dinitrochlorbenzol bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf Resorcin wirkt, reagirt dasselbe auf Hydrochinon, indem unter starker Wärmeentwickelung hierbei eine sofortige Ausscheidung eines crystallinen Körpers erfolgt. Die Reaction geht in demselben Sinne wie beim Resorcin vor sich. Der entstandene Körper, ein Hydrochinon, worin die Wasserstoffe beider Hyderoxylgruppen durch den Dinitrodiphenylrest ersetzt sind, ist ein

Tetranitrodiphenylparadioxybenzol.



C_{18} H_{10} N_4 O_{10}. (M.-G. = 442.)

20,25 gr. Dinitrochlorbenzol wurden mit 11 gr. Hydrochinon zusammen in 300 cc Alkohol gelöst und mit der auf 2 Cl berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt. Wie schon bemerkt, fiel das Reactionsproduct sofort aus, welches zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser tüchtig gewaschen wurde. Die Ausbeute war dieselbe wie beim Resorcinkörper = 15 gr. oder 68 % der theoretischen Menge.

Lösungsmitteln gegenüber ist der Körper noch weit widerstandsfähiger als der entsprechende Resorcinkörper;

während die Löslichkeit des letzteren in Eisessig als eine leichte bezeichnet werden kann, erfordert ein Theil dieses Körpers zu seiner Lösung = 100 Theile Eisessig. In Anilin löst er sich auch auf beim Erwärmen; eine Verseifung jedoch, wie sie beim Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol unter Bildung von Dinitrodiphenylamin leicht zu bewerkstelligen ist, findet hierbei nicht statt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 240° C.

Die aus Eisessig in schönen silberartigen Blättchen wiederholt umcrystallisirte Substanz wurde bei 150° C. zum constanten Gewicht getrocknet und für dieselbe aus den Analysenzahlen die schon oben angegebene Formel C_{18} H_{10} N_4 O_{10} berechnet.

I. 0,173 gr. Substanz = 0,3098 gr. Kohlensäure und 0,0464 gr. Wasser.

II. 0,1788 gr. Substanz = 20 cc Stickstoff bei 16° C. und 735 mm Druck.

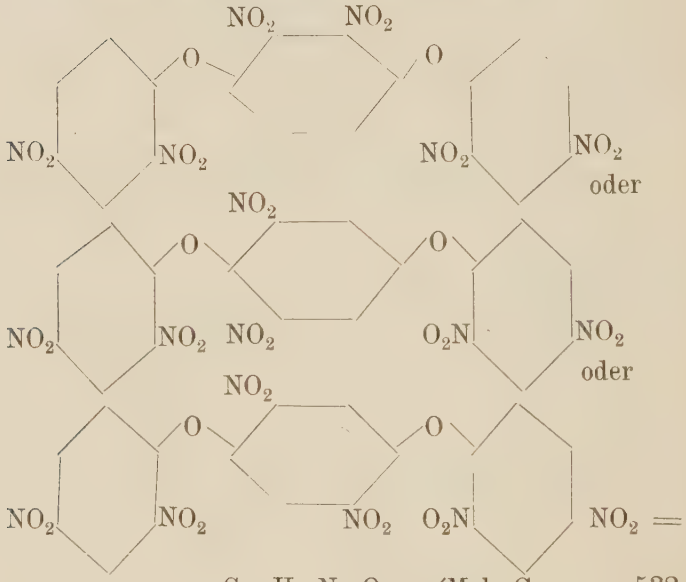
Berechnet:	Gefunden:	
C_{18} H_{10} N_4 O_{10}.	I.	II.
C = 48,8%	48,84%	—
H = 2,2%	2,9%	—
N = 12,6%	—	12,8%

Verschiedene Versuche, den Körper zu reduciren, blieben erfolglos; ebenfalls gelang es mir nicht, beim Behandeln desselben mit Alkalien eine Verseifung herbeizuführen.

Behandelt man den Körper unter verschiedenen Bedingungen mit rauchender Salpetersäure 1,49, so entstehen zwei Nitroproducte, ein Dinitro- und ein Trinitroproduct, welche ihre Nitrogruppen in beiden Fällen im Hydrochinonkern enthalten und sich von einander neben den verschiedenen Schmelzpunkten besonders durch ihre verschiedenen Löslichkeiten sehr leicht unterscheiden lassen.

I. Dinitrokörper.

Hexanitrodiphenylparadioxybenzol.



$C_{18}\ H_8\ N_6\ O_{14}$. (Mol.-Gew. = 532.)

10 gr. des Hydrochinonkörpers digerirte ich bis zur Auflösung mit 50 cc rauchender Salpetersäure 1,49, was beinahe zwei Stunden in Anspruch nahm und goss die Lösung alsdann in circa $^3/_4$ Liter H_2O, filtrirte, wusch bis zur Neutralität und trocknete. Ich nahm die Nitrirung in der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur vor, und es stellte sich durch die Eigenschaften, ferner durch verschieden ausgeführte Analysen und die gleichen Schmelzpunkte heraus, dass bei beiden Versuchen derselbe Körper entstanden war.

Die Ausbeute an Dinitroproduct betrug = 10 gr. Der Körper löst sich in Eisessig ziemlich leicht und wurde zur Analyse hieraus umcrystallisirt. Die in nahezu farblosen Blättchen crystallisirte Substanz schmilzt bei 190° C.

I. 0,1603 gr. Substanz = 0,2405 gr. Kohlensäure und 0,0246 gr. Wasser.

II. 0,2065 gr. Substanz = 0,3152 gr. Kohlensäure und 0,043 gr. Wasser.

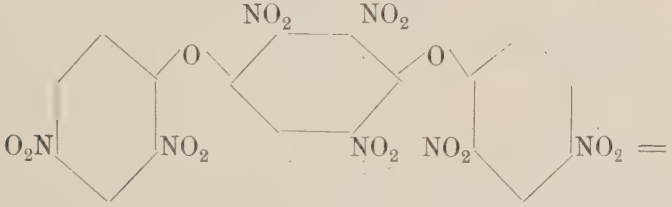
III. 0,1824 gr. Substanz = 25,7 cc Stickstoff bei 21° C. und 738 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:		
C_{18} H_8 N_6 O_{14}.	I.	II.	III.
C = 40,73%	40,86%	41,1%	—
H = 1,50%	1,70%	2,2%	—
N = 15,78%	—	—	15,9%

II. Trinitrokörper.

Heptanitrodiphenylparadioxybenzol.

Während vom obigen Dinitroproduct drei verschiedene Constitutionsformeln möglich sind, lässt der dreifach nitrirte Körper nur eine Constitution zu:



C_{18} H_7 N_7 O_{16}. (Mol.-Gew. = 577.)

Seine Bildungsweise vollzieht sich nach genau derselben Methode, wie beim Hexanitrodiphenylmetadioxybenzol angeführt, indem ich zu 10 gr. des Hydrochinonkörpers = 50 cc rauchende Salpetersäure 1,49 und 20 cc concentrirte Schwefelsäure mischte und dieses Gemenge eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzte, wobei vollständige Lösung eintrat. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Trinitroproduct in Form ziemlich grosser Prismen fast vollständig ab; ich saugte dieselben ab und wusch auf dem Filter solange mit Wasser nach, bis das Filtrat eine neutrale Reaction zeigte.

Die Ausbeute an rohem Trinitrokörper betrug = 8 gr. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich, und gelang es mir nur mit vieler Mühe, durch Crystallisation aus Eisessig, in dem sie etwas löslich ist, ein analysenfähiges Quantum von dem Körper zu bekommen. Der nach ebengenannter Reinigung erhaltene Körper besteht aus kleinen nahezu farblosen Blättchen und hat einen Schmelzpunkt von 220° C. Bei 200° C. färbt er sich gelb.

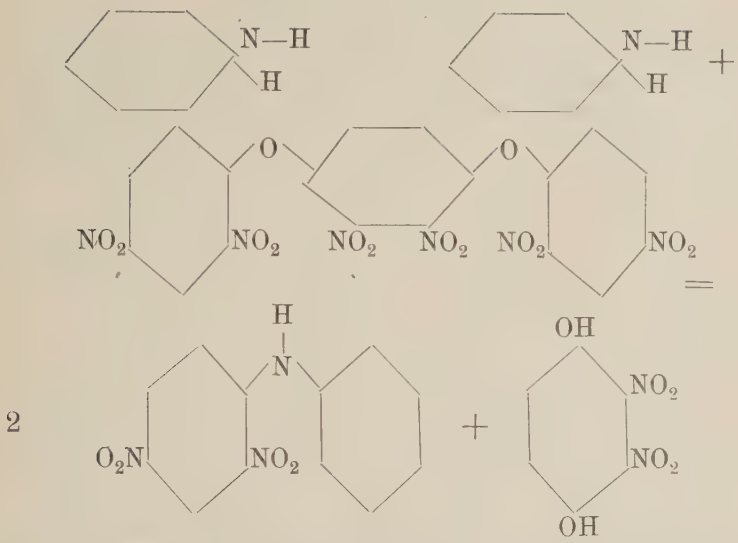
Die bei 100° C. getrocknete Substanz besitzt nach den Analysenzahlen die Zusammensetzung: C_{18} H_7 N_7 O_{16}.

Berechnet:	Gefunden:	
C_{18} H_7 N_7 O_{16}.	I.	II.
C = 37,4 %	37,7 %	—
H = 1,21 %	1,31 %	—
N = 16,9 %	—	16,9 %

I. 0,2815 gr. Substanz = 0,390 gr. Kohlensäure und 0,0334 gr. Wasser.

II. 0,097 gr. Substanz = 14,5 cc Stickstoff bei 21° C. und 737 mm Druck.

Wie beim freien Hydrochinonkörper erwähnt, findet bei Einwirkung von Anilin keine Zersetzung in Dinitrodiphenylamin und Hydrochinon statt, wie es mit dem aus Dinitrochlorbenzol und Resorcin erhaltenen Resorcinkörper gezeigt wurde. Sobald dagegen Nitrogruppen eingeführt wurden, fand eine Auflockerung der Verbindung statt, und es konnte die Zersetzung beider Nitrokörper mit Anilin leicht durch die reichliche Bildung von Dinitrodiphenylamin constatirt werden. Die Entstehung letztgenannten Körpers war zugleich ein Beweis für das Eintreten der Nitrogruppen in den Hydrochinonkern. Bei der Umsetzung beider Nitroproducte mit Anilin müssen sich, wie aus nachstehender Zeichnung leicht ersichtlich ist, Dinitrodiphenylamin und nitrirte Hydrochinone bilden.

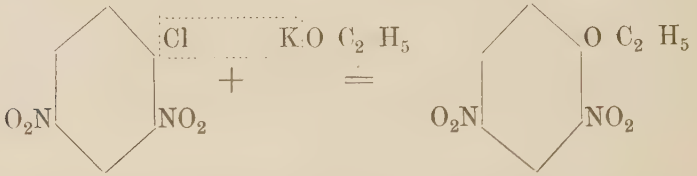


und es wäre somit eine Methode für die Darstellung freier Nitrohydrochinone leicht geschaffen. In der That jedoch gelang es mir nicht, diese Körper isolirt darzustellen; ebensowenig war es mir möglich, durch Verseifung der beiden Nitrokörper mit Alkalien nitrirte Hydrochinone darzustellen, und es wird wahrscheinlich das Anilin sein, welches einen störenden Einfluss auf die Bildung dieser Körper ausübt.

Dinitrochlorbenzol und Brenzcatechin.

Im Vorhergehenden wurde gezeigt, dass Dinitrochlorbenzol bei der Gegenwart von Natriumalkoholat auf Resorcin und Hydrochinon unter Entstehung solcher Körper einwirkt, welche auch als Diphenylaether der entsprechenden zweiwerthigen Phenole aufgefasst werden können, in denen die Phenylgruppen noch durch je zwei Nitrogruppen substituirt sind. Anders dagegen verhält sich Brenzcatechin, indem auch bei andauerndem Kochen desselben mit Dinitrochlorbenzol und der berechneten Menge Natriumalkoholat am

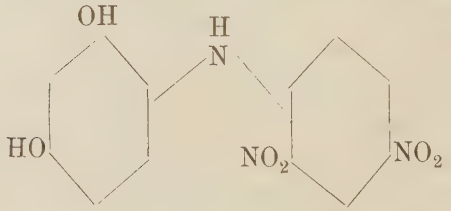
Rückflusskühler von Seiten erstgenannten Körpers keine Reaction nachgewiesen werden konnte. Das hierbei entstandene Dinitrophenetol oder Aethylaether des Dinitrophenols vom Schmelzpunkt 54° C. bildet sich auch bei directer Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dinitrochlorbenzol.



In den zweiwerthigen Phenolen bildet also auch die Stellung der Hydroxylgruppen zu einander einen wichtigen Factor für die Reactionsfähigkeit des Cl-Atomes im Dinitrochlorbenzol, und nimmt dieselbe zu, je weiter beide Hydroxylgruppen von einander entfernt sind. So wirkt z. B. Dinitrochlorbenzol auf Hydrochinon beim Zugeben von Natriumalkoholat sehr heftig unter sofortiger Ausscheidung des beschriebenen Tetranitrodiphenylparadioxybenzols ein, beim Resorcin bildet sich ein solch isomerer Körper erst nach einiger Zeit, und Brenzcatechin zeigt überhaupt keine Reaction mehr gegen Dinitrochlorbenzol.

Dinitrochlorbenzol und Amidoresorcin.

Dinitrodioxydiphenylamin.



$= C_{12} H_9 N_3 O_6$.
(M.-G. = 291.)

Während Dinitrochlorbenzol auf Resorcin sowie auf Hydrochinon nur bei Anwendung von Natriumalkoholat oder

alkoholischer Kalilauge einwirkt, reagirt es schon auf Amidoresorcin, wenn man die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure durch Natriumacetat bindet. Die Reaction, welche sowohl in der Kälte als auch bei erhöhter Temperatur stattfindet, verläuft in dem Sinne, dass ein Wasserstoff der Amidogruppe durch den Dinitrodiphenylrest substituirt wird, und die beiden Hydroxylgruppen unter keinen Bedingungen in Reaction gebracht werden.

Molekulare Mengen beider Substanzen, 6,25 gr. unsymmetrisches Amidoresorcin und 10,125 gr. Dinitrochlorbenzol wurden in 150 cc. Alkohol gelöst und nach einem Zusatz von überschüssigem Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der tiefbraungefärbten alkoholischen Lösung wurde stark mit Wasser verdünnt und einige Zeit stehen gelassen; es schied sich das Reactionsproduct in schönen blauschillernden braunen Nadeln ab, welches zur weiteren Reinigung wiederholte Male aus Weingeist umcrystallisirt wurde. Die Substanz ist ferner noch löslich in Eisessig und in Alkalien; auch von Wasser wird sie etwas gelöst.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183° C.

Bei 100° C. zur Constanz getrocknet, führte die Analyse zur Zusammensetzung: C_{12} H_9 N_3 O_6.

I. 0,161 gr. Substanz = 0,2922 gr. Kohlensäure und 0,0622 gr. Wasser.

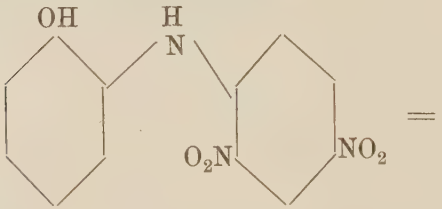
II. 0,1783 gr. Substanz = 22,2 cc Stickstoff bei 20° C. und 745 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
C_{12} H_9 N_3 O_6.	I.	II.
C = 49,48%	49,5%	—
H = 3,09%	4,2%	—
N = 14,4%	—	14,2%

Die Reduction dieses Körpers führte zu keinen Resultaten.

Dinitrochlorbenzol und Amidophenol.

Oxydinitrodiphenylamin.



$C_{12}\ H_9\ N_3\ O_5$. (Mol.-Gew. = 275.)

Dieser Körper wurde nach genau derselben Methode wie der vorhin beschriebene dargestellt. 20,25 gr. Dinitrochlorbenzol und 10,9 gr. Orthoamidophenol wurden in Alkohol gelöst, mit Natriumacetat versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Die beim starken Verdünnen mit Wasser sich nach einiger Zeit ausscheidende Crystallmasse ist in Alkalien, Essigsäure und Alkohol leicht löslich mit braungelber Farbe. Der aus Alkohol umcrystallisirte Körper besteht aus kleinen braungelben Nädelchen und hat einen Schmelzpunkt von 190° C.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine prachtvolle blaue Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in braun umschlägt. Die Analysen stimmen auf die bereits angegebene Formel $C_{12}\ H_9\ N_3\ O_5$. (Mol.-Gew. = 275.)

I. 0,1195 gr. Substanz = 0,2302 gr. Kohlensäure und 0,0407 gr. Wasser.

II. 0,1316 gr. Substanz = 17,5 cc Stickstoff bei 20° C. und 748 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{12}\ H_9\ N_3\ O_5$.	I.	II.
C = 52,36%	52,53%	—
H = 3,27%	3,6%	—
N = 15,27%	—	15,31%

Die Reduction dieses Körpers führte zu einem farblosen Reductionsproduct, welches an der Luft blau wird

und mit Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Braunstein etc. einen rothen Farbstoff bildet. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des ersten Körpers und der geringen Ausbeute des Oxydationsproductes musste ich von einer weiteren Untersuchung dieser Stoffe abstehen.

Zusammenstellung der Resultate.

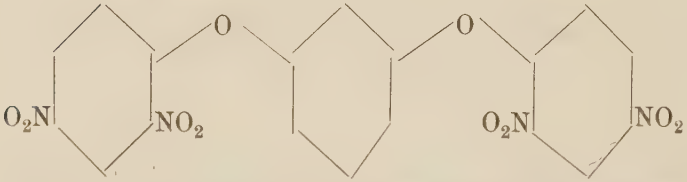
I.

1. Resazurin geht bei der Oxydation mit $H_2 O_2$ in einen um 2 Kohlenstoff ärmeren Körper über: $C_{12} H_7 NO_4 + 2 O_2 = C_{10} H_7 NO_4 + 2 CO_2$.
2. Bei der Behandlung dieses Oxydationsproductes mit $Ca CO_3$ erhält man ein Ca-Salz von der Zusammensetzung: $C_{10} H_6 Ca^1/_2 NO_4$, welches
3. beim Versetzen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat ein Silbersalz: $C_{10} H_6 Ag NO_4$ bildet
4. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Monacetylderivat: $C_{10} H_6 (C H_3 CO) NO_4$.
5. Durch Erhitzen des Oxyresazurin-Silbers mit Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohr erhält man das Aethylproduct: $C_{10} H_6 (C_2 H_5) NO_4$, welches
6. wie das Acetylderivat immer noch saure Eigenschaften zeigt und mit Essigsäureanhydrid einen acetylirten Oxyresazurinaethylaether von der Formel: $C_{10} H_5 (C H_3 CO) (C_2 H_5) NO_4$ liefert.
8. Durch Reduction mit Zinkstaub werden 2 H zum Oxyresazurin zuaddirt, indem sich ein farbloser leicht zersetzbarer Körper bildet, dem die Zusammensetzung: $C_{10} H_9 NO_4$ zukömmt.
8. Hydroxyresazurin $= C_{10} H_9 NO_4$ geht in analoger Weise wie das Oxyresazurin mit $Ca CO_3$ behandelt, in ein Ca-Salz über: $C_{10} H_8 Ca^1/_2 NO_4$, aus welchem

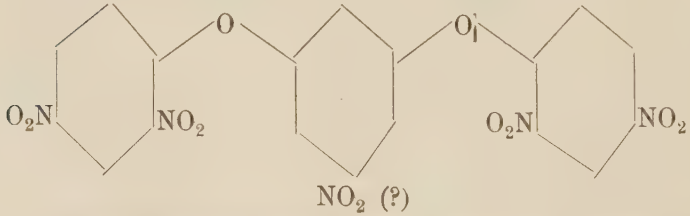
9 beim Versetzen mit Silbernitrat das entsprechende Silbersalz entsteht, welches sich an der Luft sofort unter Schwarzfärbung zersetzt.

II.

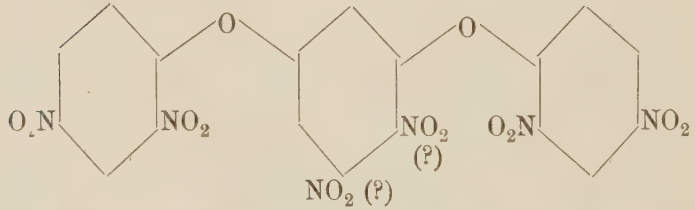
10. Bei der Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Resorcin erhält man ein Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol:



11. In der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salpetersäure behandelt, bildet sich aus diesem Körper ein Mononitroproduct:

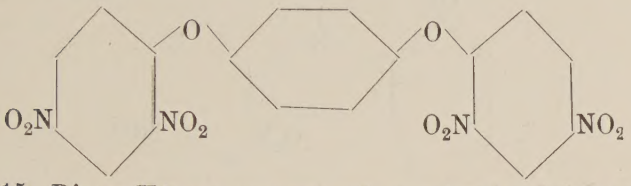


12. Mit Salpeterschwefelsäure bei 100° treten zwei Nitrogruppen in das Tetranitrodiphenylmetadioxybenzol ein:

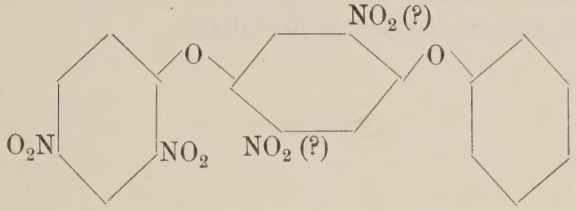


13. Die Stellung der Nitrogruppen konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber das Eintreten der Nitrogruppen in den Resorcinkern durch die quantitative Bildung von Dinitrodiphenylamin beim Behandeln beider Nitroproducte mit Anilin.

14. Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Hydrochinon erhält man ein Tetranitrodiphenylparadioxybenzol:

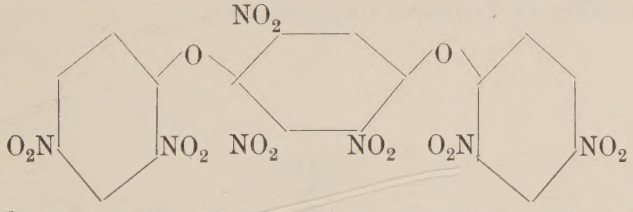


15. Dieser Körper erzeugt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte ein Dinitroproduct:



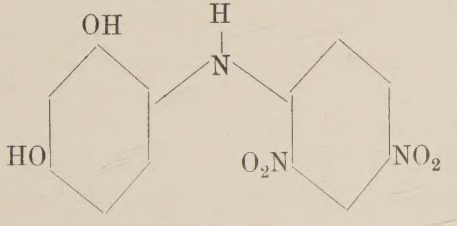
und mit

16. Salpeterschwefelsäure in der Wärme ein Trinitroproduct:

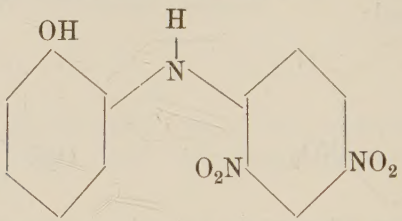


17. Auch hier wurde durch Verseifung mit Anilin Dinitrodiphenylamin gebildet, welches für das Eintreten der Nitrogruppen bei beiden Körpern in den Hydrochinonkern spricht.

18. Dinitrochlorbenzol reagirt auf Amidoresorcin unter Bildung von Dinitrodioxydiphenylamin:



19. Dinitrochlorbenzol condensirt sich mit Orthoamidophenol zu Oxydinitrodiphenylamin:



20. Sowohl die Reduction sämmtlicher Nitrokörper als auch die darauf folgenden Oxydationsversuche führten zu keinen bestimmten Resultaten.

Vorliegende Arbeit wurde während des Wintersemesters 1889|90, des Sommersemesters 1890 und des Wintersemesters 1890|91 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.